

520.43328X00

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant(s): S. SUZUKI, et al.

Serial No.: 10/733,385

Filed: December 12, 2003

Title: CATALYTIC MATERIAL, ELECTRODE, AND FUEL CELL USING THE SAME

**LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

January 5, 2004

Sir:

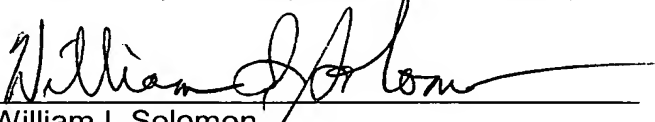
Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on:

**Japanese Patent Application No. 2002-360100  
Filed: December 12, 2002**

A certified copy of said Japanese Patent Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No.: 28,565

WIS/rr  
Attachment

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月 1 2 日  
Date of Application:

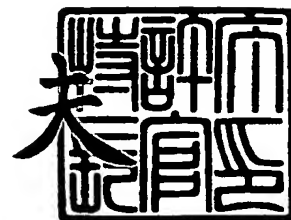
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 6 0 1 0 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 6 0 1 0 0 ]

出 願 人                      株式会社日立製作所  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 0 7 0 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 1102020841

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/00

【発明の名称】 触媒材料，電極およびこれを用いた燃料電池

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 鈴木 修一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 李 燦

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 佐通 祐一

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 日高 貴志夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号  
株式会社 日立製作所 日立研究所内

【氏名】 林原 光男

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

## 【代理人】

【識別番号】 100075096

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】 03-3212-1111

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒材料、電極およびこれを用いた燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボンと触媒金属を主要構成物とする触媒材料において、前記カーボンが窒素あるいはホウ素の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする触媒材料。

【請求項 2】

カーボンと触媒金属とプロトン伝導性材料を主要構成物とする電極において、前記カーボンが窒素あるいはホウ素の少なくとも 1 種を含むことを特徴とする電極。

【請求項 3】

請求項 1, 2 に記載の触媒材料あるいは電極において、前記カーボンの 50 重量%以上がカーボンナノチューブであることを特徴とする触媒材料あるいは電極。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 に記載の触媒材料あるいは電極において、前記触媒金属の平均粒径が 20 nm 以下であることを特徴とする触媒材料あるいは電極。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 に記載の触媒材料あるいは電極において、前記触媒金属がマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金から選ばれる少なくとも一種以上の金属からなることを特徴とする触媒材料。

【請求項 6】

アノード電極とカソード電極とが電解質膜を介して形成される燃料電池において、前記アノード電極とカソード電極の少なくとも一方に請求項 2 ～ 5 に記載の電極を備えることを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高活性を有した触媒、高性能電極、およびこれを用いた高出力密度の燃料電池に関する。

## 【 0 0 0 2 】

### 【従来の技術】

近年、化石燃料の大量消費による地球温暖化・環境汚染問題は深刻な問題となりつつある。この問題に対する対処手段として、化石燃料を燃やす内燃機関に代わり、固体高分子型燃料電池（P E F C）を始めとする水素を燃料とした燃料電池が注目を集めている。また電子技術の進歩によって、年々、情報端末機器などが小型化され、携帯用電子機器として急速な普及が進んでいる。現在、携帯用電子機器の情報量の増加とその高速処理に伴う消費電力の増加を補う次世代電源として、メタノールを燃料とした直接メタノール型燃料電池（D M F C）が開発されている。これら燃料電池の電極等に使われる触媒材料は、一般的に触媒金属をカーボン等の担体上に分散させた構成になっている。

## 【 0 0 0 3 】

### 【特許文献 1】

特開 2 0 0 2 - 2 5 2 0 0 2 号公報

## 【 0 0 0 4 】

### 【発明が解決しようとする課題】

触媒材料の活性度は、含まれる触媒金属の粒子径に大きく依存し、小さいほど比表面積が大きくなるため良い。しかしながら、前記構成の触媒材料では、作製時および使用環境下で触媒金属の凝集、粗大化が起こってしまい、高比表面積を有した触媒金属の作製および使用環境下での維持は困難である。また燃料電池用電極の性能を向上する手法として、電極抵抗率の低減が挙げられる。燃料電池用電極の電子伝導体としては通常カーボンブラックが用いられている。カーボンブラックは直径数十～数百 n m 程度の一次粒子の凝集体である二次粒子から構成されている。しかしながらカーボンブラックは結晶子径が非常に小さく、また電極を作成した際に二次粒子同士がうまく接触していない可能性もあり、電極内の抵抗率が無視できない。そのため高電流密度を取り出さず際には大きなロスが発生する。本発明は上述の問題を解決するためのものであり、高活性触媒、高性能電

極および高出力密度の燃料電池を提供するためのものである。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

課題を解決する第一の手段は、カーボンと触媒金属からなる触媒材料において、前記カーボンに窒素あるいはホウ素の少なくとも1種を含ませることである。課題を解決する第二の手段は、カーボンと触媒金属とプロトン伝導性材料からなる電極において、前記カーボンに窒素あるいはホウ素の少なくとも1種を含ませることである。課題を解決する第三の手段は、前記カーボンの50重量%以上をカーボンナノチューブとすることである。課題を解決する第四の手段は、前記触媒金属の平均粒径を20nm以下とすることである。課題を解決する第五の手段は、前記触媒金属をマンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金から選ばれる少なくとも一種以上の金属とすることである。課題を解決する第六の手段は、アノード電極とカソード電極とが電解質膜を介して形成される燃料電池において、前記アノード電極とカソード電極の少なくとも一方を本発明の電極とすることである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

本実施例に係るカーボンナノチューブを図1、図2に示す。図1はグラフェンシート層11が筒状になったもので単層カーボンナノチューブ(SWCNT)と呼ばれるものである。図2は外側グラフェンシート21の内部に内側グラフェンシート22を有する多層カーボンナノチューブ(MWCNT)と呼ばれるものである。なおMWCNTには2層だけのものではなく、3層若しくはそれ以上のものがある。また、SWCNT、MWCNTはいずれも5員環を有する半球状のキャップで覆われているものもあり、これはフラーレンキャップとも呼ばれている。またグラフェンシートがチューブの長手方向と平行でないものもある。図3に本実施例に係る窒素を含んだカーボンナノチューブを示す。窒素32はカーボンナノチューブを構成する炭素31と置換される形でドーピングされる。このようなカーボンナノチューブは例えば気相化学蒸着(CVD)法でC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>混合ガスをフローさせ、得ることができる。あるいはArガス、N<sub>2</sub>ガス混合雰囲気

中でグラファイトターゲットを用いてDCマグネトロンスパッタ法でも得ることができる。ホウ素、あるいは窒素とホウ素の両方を含んだカーボンナノチューブも同様の構成となる。図4に本実施例に係る触媒材料の模式図を示す。窒素を含んだカーボンナノチューブ41上に触媒金属42が粒子状に担持されている。ここで触媒金属は窒素と相互作用することにより固定され、触媒材料作成時あるいは使用環境下で凝集による粗大化が抑制される。触媒金属42としては、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金から選ばれる少なくとも一種以上の金属が望ましく、更に望ましくはこれらが合金化している方が良い。

#### 【0007】

##### (実施例1)

本実施例に係る触媒材料および電極の作製法を示す。窒素を20原子%含んだカーボンブラックに同じく窒素を20原子%含んだカーボンナノチューブが40重量%となるように混合したものと、アルカリ性水溶液と、還元剤とを、スターラにて30分間攪拌し混合した。ここでアルカリ性水溶液としては例えば、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、アンモニア水等を用いることができ、還元剤としては水素化ホウ素ナトリウム、ホルマリン等を用いることができる。本実施例ではアルカリ性水溶液として水酸化ナトリウム水溶液、還元剤としてホルマリンを用いた。これに触媒金属塩の水溶液を加え、ウォーターバスを用い40℃に保ち、1時間更に攪拌を行った。触媒金属塩は、例えば塩化物を用いることができ、本実施例では塩化白金酸を用いた。攪拌後の溶液をガラスフィルターを用い、濾過を行った。得られた固形物に純水を加え洗浄、濾過する作業を数回行い最終的に得られた固形物を恒温槽にて80℃で2日間、乾燥を行った。乾燥後、乳鉢にて粉碎し、窒素を含んだカーボンに白金が担持された触媒材料粉末を得た。作製法は本実施例の方法以外にも例えばイオン交換法を用いることができる。得られた触媒材料粉末とプロトン伝導性材料であるパーフルオロカーボンスルホン酸と水／アルコール混合溶媒のスラリーを調製し、カーボンペーパー上にスクリーン印刷法で電極を形成した。

#### 【0008】



## (比較例 1)

本比較例に係る触媒材料および電極の作製法であるが、窒素を含んだカーボンおよびカーボンナノチューブの代わりに、窒素を含まないカーボンブラックを用いる以外は実施例 1 と同様である。

## 【0009】

## (評価 1)

実施例 1 の電極と、比較例 1 の電極と、を 1.5 M 硫酸、20 重量%メタノール水溶液からなるアノライト中に浸し、単極測定を行った。ここで参照電極には飽和カロメル電極、対極には金板を用いた。その結果、比較例 1 の電極に比べ、実施例 1 の電極はメタノールの酸化電位が 50 mV (at 100 mA/cm<sup>2</sup>) 程度低く、電極性能が高かった。またホウ素を含ませたものでも電極性能の向上が見られた。

## 【0010】

## (実施例 2)

窒素を含んだカーボンに混合する、窒素を含んだカーボンナノチューブが 80 重量%である以外は、実施例 1 と同様である。

## 【0011】

## (比較例 2)

比較例 1 と同様である。

## 【0012】

## (評価 2)

評価 1 と同様な手法で実施例 2 の電極と比較例 2 の電極について、単極測定を行った。その結果、比較例 2 の電極に比べ、実施例 2 の電極はメタノールの酸化電位が 150 mV (at 100 mA/cm<sup>2</sup>) 程度低く、電極性能が高かった。

## 【0013】

## (実施例 3)

実施例 1 の作製法において触媒金属塩添加速度およびその後の 1 時間攪拌時の温度を調節することにより、触媒金属の平均粒子径が 10 nm, 20 nm の 2 種類の触媒材料を得た。なお、用いたカーボンはホウ素を 20 原子%含んだカーボ

ンにホウ素を20原子%含んだカーボンナノチューブを80重量%になるように混合したものである。ここで得られた触媒材料粉末を用い、実施例1と同様の方法で電極を作製した。

#### 【0014】

##### (比較例3)

実施例3と同様に触媒金属塩添加速度およびその後の1時間攪拌時の温度を調節することにより、触媒金属の平均粒子径が30nm, 40nm, 50nmの3種類の触媒材料を得た。なお、用いたカーボンおよび電極の作製方法は実施例3と同様である。

#### 【0015】

##### (評価3)

評価1と同様な手法で実施例3の電極と比較例3の電極について、単極測定を行った。その結果を、平均粒子径50nmの定電位における電流値を1とした比活性度として図5に示す。この結果からわかるように触媒金属の平均粒子径は小さい程良いが20nm以下が更に望ましい。

#### 【0016】

##### (実施例4)

触媒金属塩として塩化白金酸、塩化ルテニウムを用いる以外は実施例2と同様である。

#### 【0017】

##### (比較例4)

触媒金属塩として塩化白金酸、塩化ルテニウムを用いる以外は比較例1と同様である。

#### 【0018】

##### (評価4)

評価1と同様な手法で実施例4の電極と比較例4の電極について、単極測定を行った。その結果、比較例4の電極に比べ、実施例4の電極はメタノールの酸化電位が200mV (at 100mA/cm<sup>2</sup>) 程度低く、電極性能が高かった。したがって触媒金属として白金の他に白金と、ルテニウムと、の混合触媒金属を用い

でも効果があることがわかった。その他、マンガン、鉄等でも同様であった。

#### 【0019】

##### (実施例 5)

本実施例に係る電解質／電極接合体 (MEA) の作製法を示す。実施例 4 の電極をアノード電極、実施例 1 の電極をカソード電極とし、印刷面がパーフルオロスルホンサン酸膜に接するように両側に配置し、これをホットプレスにより熱圧着することで MEA を作製した。

#### 【0020】

##### (比較例 5)

本比較例に係る MEA 作製法であるが、比較例 4 をアノード電極、比較例 2 をカソード電極とする以外は、実施例 5 と同様である。

#### 【0021】

図 5 に本実施例に係る DMFC の模式図を示す。前記 DMFC は、アノード電極 61 と、カソード電極 63 と、その中間に位置するプロトン伝導性を備えた電解質膜 62 と、からなる MEA を中心に構成され、アノード電極 61 側には、メタノールと、水と、を主成分とする燃料 65 が供給され、二酸化炭素 66 が排出される。カソード電極 63 側には、空気等の酸素を含む気体 67 が供給され、導入した気体中の未反応気体と、水と、を含む排ガス 68 が排出される。またアノード電極 61 と、電解質膜 62 は外部回路 64 へ接続される。

#### 【0022】

##### (評価 5)

前記のような構成の DMFC に実施例 5 の MEA と比較例 5 の MEA を用い、出力密度を比較した。比較例 5 の MEA を用いた DMFC の出力密度に比べ、実施例 5 の MEA を用いた DMFC の出力密度は約 2 倍であった。

#### 【0023】

##### 【発明の効果】

以上のように、本発明によって高活性な触媒材料、高性能な電極を得ることができる。また本発明の電極を燃料電池に用いることにより出力密度の高い燃料電池を提供することができる。

**【図面の簡単な説明】****【図 1】**

単層カーボンナノチューブの模式図。

**【図 2】**

多層カーボンナノチューブの模式図。

**【図 3】**

実施例に係る窒素を含んだカーボンナノチューブの模式図。

**【図 4】**

実施例に係る触媒材料の模式図。

**【図 5】**

実施例に係る単極測定結果。

**【図 6】**

実施例に係る電極を用いた直接メタノール型燃料電池の模式図。

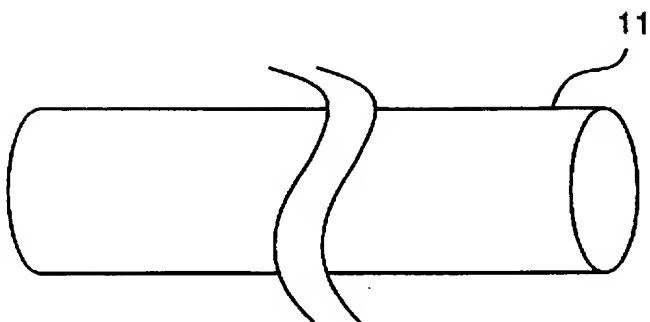
**【符号の説明】**

1 1…グラフェンシート層、2 1…外側グラフェンシート、2 2…内側グラフェンシート、3 1…炭素、3 2…窒素、4 1…窒素を含んだカーボンナノチューブ、4 2…触媒金属、6 1…アノード電極、6 2…電解質膜、6 3…カソード電極、6 4…外部回路、6 5…燃料、6 6…二酸化炭素、6 7…酸素を含む気体、6 8…排ガス。

【書類名】 図面

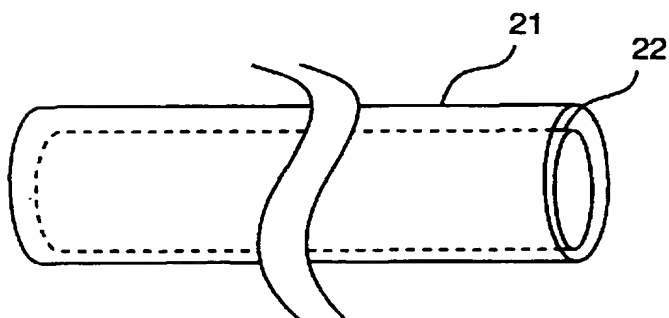
【図 1】

図 1



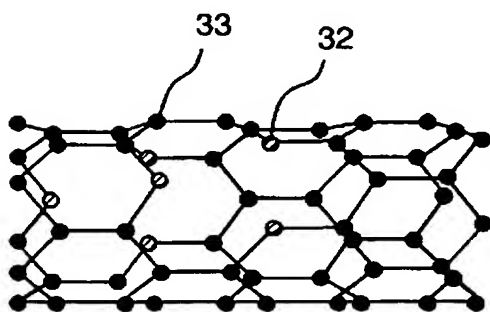
【図 2】

図 2

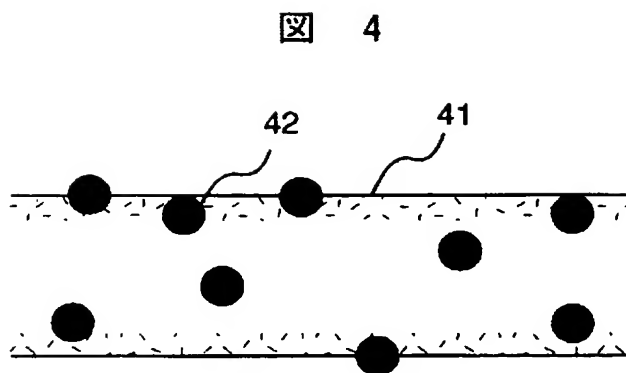


【図 3】

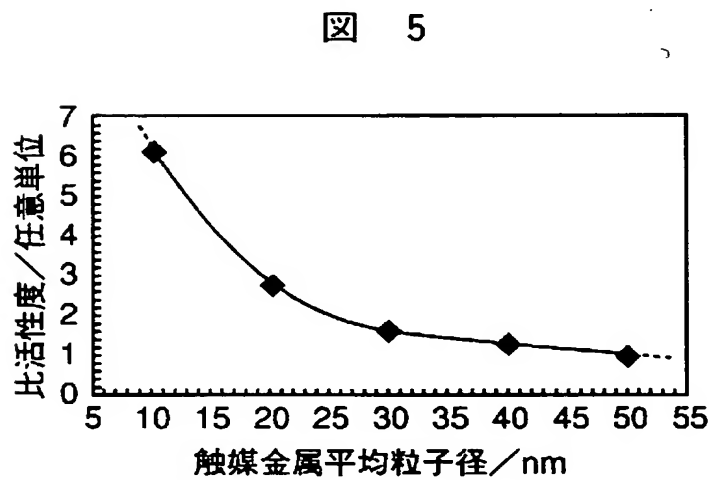
図 3



【図 4】

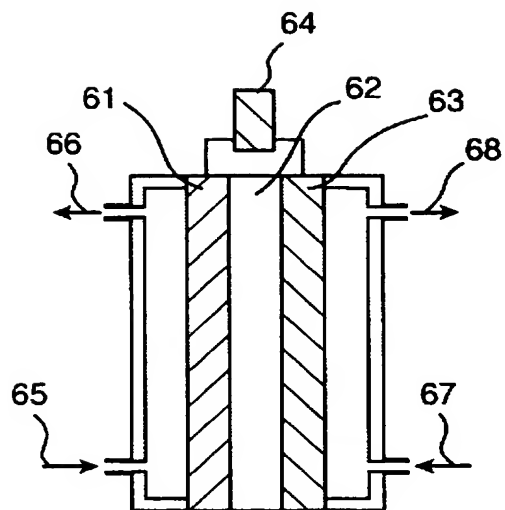


【図 5】



【図 6】

図 6





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高活性触媒，高性能電極およびこれを用いた高出力密度の燃料電池を提供する。

【解決手段】

本発明の触媒材料および電極は、前記触媒材料および電極を構成するカーボンに窒素あるいはホウ素の少なくとも 1 種が含まれることを特徴とする。また、カーボンの一部がカーボンナノチューブであることを特徴とする。これにより触媒金属の粗大化を抑制できるため高活性触媒，高性能電極およびこれを用いた高出力密度の燃料電池を提供することができる。

【選択図】 図 3



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-360100
受付番号	50201879515
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年12月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年12月12日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 6 0 1 0 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 1 0 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台 4 丁目 6 番地

氏 名

株式会社日立製作所